

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-157328

(43)公開日 平成7年(1995)6月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 B 37/018	A			
37/014	Z			
C 0 3 C 13/04				
// G 0 2 B 6/00	3 5 6 A	7036-2K		

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-308403

(22)出願日 平成5年(1993)12月8日

(71)出願人 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場1丁目5番1号

(72)発明者 山内 良三

千葉県佐倉市六崎1440番地 株式会社フジ  
クラ佐倉工場内

(72)発明者 和田 朗

千葉県佐倉市六崎1440番地 株式会社フジ  
クラ佐倉工場内

(72)発明者 野澤 哲郎

千葉県佐倉市六崎1440番地 株式会社フジ  
クラ佐倉工場内

(74)代理人 弁理士 志賀 正武

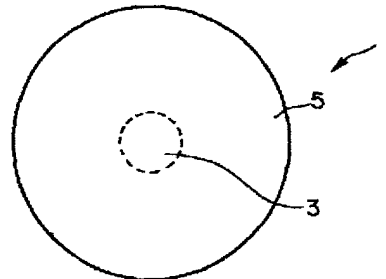
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光ファイバの製造方法

(57)【要約】

【構成】 第一のドーパントをその濃度が半径方向に濃度分布を有するように添加したスート体1を作製し、このスート体を第一のドーパントの濃度分布に応じて濃度の異なる二つの領域に区分し、その濃度の高い方の領域である中心部3から順次透明ガラス化温度を高めながら2回透明ガラス化してゆくとともに2回目以降の透明ガラス化の際には、スート体1の透明ガラス化されていない部分である周辺部5に第二のドーパントを拡散させ添加する光ファイバの製造方法。

【効果】 従来別々の工程で添加していた異なるドーパント種を一連の透明ガラス化工程で添加することができ、また1.0~1.7 $\mu$ mの波長領域における伝送損失の低い光ファイバを容易にかつ安定して得ることができ



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 石英ガラスを主成分とする光ファイバを製造する方法において、

第一のドーパントをその濃度が半径方向に濃度分布を有するように添加したスート体を作製し、このスート体を第一のドーパントの濃度分布に応じて濃度の異なる二以上の領域に区分し、その濃度の高い方の領域から順次透明ガラス化温度を高めながら2回以上透明ガラス化してゆくとともに2回目以降の透明ガラス化の際には、スート体の透明ガラス化されていない部分に第二のドーパントを拡散させ添加することを特徴とする光ファイバの製造方法。

【請求項2】 透明ガラス化が行われたことをスート体全体の形状がわずかに縮径したことにより確認することを特徴とする請求項1記載の光ファイバの製造方法。

【請求項3】 第一のドーパントとしてゲルマニウムおよびリンのうちから少なくとも一種を選択することを特徴とする請求項1または2記載の光ファイバの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はコアにもクラッドにもドーパントが添加されており、伝送損失の低い石英ガラス系光ファイバを容易にかつ安定して得ることが可能な光ファイバの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】石英ガラス系光ファイバが実用化されて長期間経過したが、適用領域が広がるにつれて大きな屈折率差を有する光ファイバを安定に製造することができないという問題点がでてきた。大きな屈折率差を有する光ファイバを製造するには、一般に多量のドーパントを添加しなければならず、このドーパントには石英ガラスの屈折率を増加させるものと減少させるものがあり、前者の例としてはゲルマニウム、リンなどがあり、後者の例としてはボロン、フッ素などがある。

【0003】ところで、近年の低損失光ファイバにおいては、1.0～1.7 $\mu$ mの波長領域における低損失性を確保するために、リン、ボロンなどのドーパントを避ける傾向にあり、実質的に使用可能なドーパントとしてはゲルマニウムとフッ素のみとなっている。これらのドーパントを用いてコアとクラッドとの屈折率差が大きい光ファイバを製造する方法としては、コア部に多量のゲルマニウムを添加したSiO<sub>2</sub>を堆積し、クラッド部にSiO<sub>2</sub>のみを堆積したスート体を形成し、これをフッ素含有ガス中で加熱してクラッド部にフッ素をドーピングするとともにスート体を透明ガラス化してプリフォームとする方法がある。しかしながら、このような方法により得られたプリフォームは、線引きする際に熱膨張係数の差による歪み等が生じ、これらに起因して得られる光ファイバの光学特性や伝送特性に悪影響を与え易い

ことが知られている。

【0004】そこで、このような問題を回避する一つの方法として、屈折率を増加させるドーパントを添加したコアガラス棒と、屈折率を減少させるドーパントを添加したクラッド・ガラス・パイプ用意し、このパイプ内に上記コアガラス棒を挿入し、コア部とクラッド部を一体化してプリフォームを形成するロッド・イン・チューブ法（以下、RIT法と略記する。）がある。しかしながら、この方法により得られたプリフォームはコア部とクラッド部との境界層が汚染され易く、例えば水分（OH基）により汚染されると、このプリフォームを溶融紡糸して得られる光ファイバにOH基による吸収損失が主として1.3～1.5 $\mu$ mの光波長帯に現われてしまい、1.0～1.7 $\mu$ mの波長領域における低損失性を確保できず、また、別々の工程で作製されたコア部とクラッド部とを一体化する作業は困難であった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、コアにもクラッドにもドーパントが添加されており、1.0～1.7 $\mu$ mの波長領域における伝送損失の低い光ファイバを容易にかつ安定して得ることが可能な光ファイバの製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1記載の光ファイバの製造方法は、第一のドーパントをその濃度が半径方向に濃度分布を有するように添加したスート体を作製し、このスート体を第一のドーパントの濃度分布に応じて濃度の異なる二以上の領域に区分し、その濃度の高い方の領域から順次透明ガラス化温度を高めながら2回以上透明ガラス化してゆくとともに2回目以降の透明ガラス化の際には、スート体の透明ガラス化されていない部分に第二のドーパントを拡散させ添加することを特徴とする。

【0007】上記透明ガラス化が行われたことは、スート体全体の形状がわずかに縮径したことにより確認することが好ましい。上記第一のドーパントとしては、ゲルマニウムおよびリンのうちから少なくとも一種を選択することが好ましい。

【0008】本発明においてスート体とは、VAD法などにより火炎中で発生したガラス微粒子を何らかのターゲットに捕集してできる成形体であって、ガラス微粒子間に結合力が働いているため、ある程度の機械的強度は有するものの気体が流通できる程度空隙や気泡が全体にかなり残ったものであり、光学的には不透明な状態のものをいう。

【0009】また、本発明において透明ガラス化とは、上記スート体を加熱することによって当初不透明なガラス微粒子の集合体であったものを透明なガラス体とすることであり、本発明の製造方法では、スート体全体を一

度に透明なガラス体とするのではなく、第一のドーパントの濃度によって区分された領域のうち濃度の高い方の領域から順次透明なガラス体としていく。

#### 【0010】

【作用】本発明の光ファイバの製造方法は、第一のドーパントをその濃度が半径方向に濃度分布を有するように、例えば、中心から外方に向けて低下する濃度分布を有するように添加したスート体を作製し、このスート体を第一のドーパントの濃度分布に応じて濃度の異なる二以上の領域に区分する方法であるので、例えば、スート体を二つの領域に区分した場合、第一のドーパントの濃度の高い方の領域はこれより濃度の低い方の領域よりも軟化温度が低いことから、濃度の低い方の領域よりも低温で透明ガラス化できるため、上記スート体に第一のドーパントの濃度の高い方の領域が軟化する温度で、かつ濃度が低い方の領域のみ軟化しない温度を加えることにより、第一のドーパントの濃度の高い方の領域のみが透明ガラス化された状態とするともに第一のドーパントの濃度が低い方の領域は透明ガラス化がされていない状態とする選択的透明ガラス化を行うことが可能となる。そして、選択的透明ガラス化が行われたスート体は、これの濃度の高い方の領域すなわち透明ガラス化された部分に第二のドーパントを添加しようとしても、該透明ガラス化された部分は密な状態となっているため第二のドーパントの添加が阻害され、一方濃度の低い方の領域すなわち透明ガラス化されていない部分は空隙や気泡が残留している粗な状態となっているため第二のドーパントの添加が可能となる。また、本発明の光ファイバの製造方法においては、様々な屈折率分布形状の光ファイバの製造への応用が可能であり、例えば中心領域には第一のドーパントを高濃度で添加し、これを取り囲む領域には第二のドーパントと低濃度の第一のドーパントを共添加し、さらにこれの外方の領域には第二のドーパントのみを添加したプリフォームを用いて光ファイバを製造することにより可能となる。

#### 【0011】

【実施例】以下、本発明の光ファイバの製造方法の実施例を詳細に説明する。まず、図1に示すようなスート体1を作製する。このスート体1は、円柱状で、かつSiO<sub>2</sub>ガラス微粒子に第一のドーパントとしてゲルマニウムが約15重量%含有された中心部3と、この中心部3を取り囲む、ドーパントが添加されていないSiO<sub>2</sub>ガラス微粒子からなる周辺部5とからなる二重構造のものである。このスート体1の密度は、完全に透明ガラス化された状態と比較した相対密度で約0.12程度となっている。

【0012】このようなスート体1を作製するには、例えば図2に示すようなVAD法を用いる。ここでのVAD法は、同心円状の多層構造をした第一の酸水素バーナ7と第二の酸水素バーナ9が用いられ、スート体1を作

製する際に第一の酸水素バーナ7にはH<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、SiCl<sub>4</sub>、第一のドーパントとなるGeCl<sub>4</sub>、反応に寄与しないArを供給し、第二の酸水素バーナ9にはH<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、SiCl<sub>4</sub>、反応に寄与しないArが供給する。

【0013】ついで、作製したスート体1を加熱炉内に入れ、塩素ガス含有ヘリウムガス雰囲気中で4時間程度加熱を行い、スート体1中に残留している水分の除去を行う。このうち上記加熱炉の温度を上げ脱水の完了したスート体1を2時間程度熱処理し、ゲルマニウムの濃度が高い方の領域である中心部3のみ透明ガラス化された状態にするともにゲルマニウムの濃度が低い方の領域である周辺部5は透明ガラス化されない状態にする選択的透明ガラス化を行う。ここでスート体1に選択的透明ガラス化が行われたことは、スート体1全体の形状がわずかに縮径したことにより確認する。

【0014】上記熱処理の温度は、以下の手順により決定した。一般に、スート体を加熱したときの相対温度と相対密度（相対嵩密度）との関係は図3に示すようになる。この図3中には2本の曲線①、②が引かれており、曲線①はドーパント濃度が高いスート体を加熱したときの相対温度と相対密度との関係であり、曲線②はドーパント濃度が低いスート体を加熱したときの相対温度と相対密度との関係である。この図3からドーパント濃度を高くするにつれてより低い温度で透明ガラス化が進行することが判り、図1に示したスート体1のように第一のドーパントの濃度が中心から外方に向けて低下する濃度分布を有するものを、第一のドーパントの濃度分布に応じて濃度の異なる二つの領域に区分すると、設定温度によりドーパント濃度の高い方の領域では大きく透明ガラス化が進行するが、一方、ドーパント濃度の低い方の領域ではほとんど透明ガラス化が進行しない条件が存在する。このことから、このような温度を選択して熱処理を行う。その温度の選択は、上記スート体1と同様に作製した数本のスート体を異なる温度で熱処理した後、輪切りにして内部の透明ガラス化の進行状態を観察した。その結果、図3のa点の温度で熱処理したものは、SiO<sub>2</sub>ガラス微粒子間の結合、溶融が不十分でスート体全体が白色を呈していた。また、図3のc点の温度で熱処理したものは、ゲルマニウムの添加量の多い領域である中心部が完全に透明なガラス体となっており、またゲルマニウムを含まない領域である周辺部でも透明ガラス化が進行していた。これに対して図3のb点の温度で熱処理したものは、中心部がほとんど透明なガラス体となっており、周辺部では透明ガラス化はほとんど進行していなかった。これらのことから熱処理の温度をゲルマニウムの濃度が高い中心部3が軟化する温度で、かつゲルマニウムを含まない周辺部5が軟化しない温度に決定した。

【0015】ついで、選択的透明ガラス化が行われたスート体1を上記加熱炉内に保持したまま、該加熱炉内の雰囲気を高温度のフッ素含有ガスに置換してゲルマニウム

の濃度が低い周辺部5にフッ素含有ガスを拡散させる。ここで用いるフッ素含有ガスとしては、 $C_nF_n$ （式中 $m$ は正の整数、 $n$ は正の整数を表す。）の構造を有する $CF_4$ 、 $C_2F_6$ などや、 $SF_6$ のような硫黄を含むガス、さらには $SiF_4$ のようなフッ化珪素系のガスなどが使用可能である。そして加熱炉内の雰囲気ガスをフッ素含有ガスで置換するには、上記フッ素含有ガスをヘリウムガスなどの不活性ガスとともに加熱炉内に供給する。ついで、上記加熱炉の温度をさらに高い温度、すなわち図3におけるc点よりも高い温度で2時間程度保持してスート体1全体を透明ガラス化する。このようにすると、中心部3に第一のドーパントであるゲルマニウムが添加され、周辺部5に第二のドーパントであるフッ素が添加された透明ガラス棒が得られる。このようにして得られる透明ガラス棒の密度は、上記スート体1に対する相対密度で約8程度に増加する。

【0016】また、ここでは選択的ガラス化が行われたスート体1をこれ全体を透明ガラス化できる図3におけるc点よりも高い温度でフッ素含有雰囲気中に曝して中心部3にフッ素含有ガスを拡散させるとともに全体を透明

ガラス化して透明ガラス棒を得てもよい。  
【0017】ついで、得られた透明ガラス棒をそのままあるいは加工を施してプリフォームを得る。ここで施す加工は、目的とする光ファイバを作製するために必要な厚さのクラッド部を形成するためのものである。その方法としては、まず、上記透明ガラス棒を加熱延伸して細く引き延ばした後、延伸された透明ガラス棒の外周表面にVAD法で用いたものと同様の酸水素バーナを用いてドーパントを含まない $SiO_2$ ガラス微粒子を堆積させる。ついで、この $SiO_2$ ガラス微粒子が堆積した透明

ガラス棒を先に述べた方法と同様にしてフッ素含有ガス雰囲気下で透明ガラス層にフッ素を添加するとともに全体を透明ガラス化し、プリフォームを得る。図4にこのプリフォームの半径方向の屈折率分布の例を示す。ついで、得られたプリフォームをこれを溶融紡糸する加熱炉で線引きして光ファイバを得る。  
【0018】このような光ファイバの製造方法にあつては、従来別々の工程で添加していた異なるドーパント種を一連の透明ガラス化工程で添加することができ、特に、現在光ファイバの製造で重要なゲルマニウムとフッ素の二種のドーパントを選択的に添加することができる。また、RIT法のように別々に作製したコア部とクラッド部を一体化する工程もないので、コア部とクラッド部との境界層が汚染されることもなく、 $1.0 \sim 1.7 \mu m$ の波長領域における伝送損失の低い光ファイバを容易にかつ安定して得ることできる。また、実施例においては第一のドーパントとしてゲルマニウムを用いる例について説明したが、リンを用いる場合にも同様にし得る。

【0019】つぎに、本発明の光ファイバの製造方法の応用例について説明する。この応用例は、ゲルマニウム

の添加量が異なる複数の $SiO_2$ ガラス微粒子からなる層にそれぞれ選択的にフッ素を添加する方法であり、例えば、図5に示すようにゲルマニウムを約20重量%含む $SiO_2$ ガラス微粒子からなる中心層13と、これの外方のゲルマニウムを約10重量%含む $SiO_2$ ガラス微粒子からなる周辺層15、さらにこれの外方のゲルマニウムを含まない $SiO_2$ ガラス微粒子からなる最外層17とからなる三層構造を有する第二のスート体21をVAD法により作製する。ついで、ゲルマニウムの濃度の高い方の層から順次透明ガラス化温度を高めながら3回透明ガラス化をしてゆくとともに2回目以降の透明ガラス化の際には第二のスート体21の透明ガラス化されていない層に任意の濃度のフッ素を拡散させ添加する。図6に第二のスート体21の各層を加熱したときの相対温度と相対密度（相対嵩密度）との関係を示す。図6中、曲線③はゲルマニウムの添加量が20重量%の中心層13を加熱したときの温度と相対密度との関係であり、曲線④はドーパントの添加量が10重量%の周辺部15を加熱したときの温度と相対密度との関係であり、曲線⑤はドーパントの添加量が0重量%の最外層17を加熱したときの温度と相対密度との関係である。

【0020】上記第二のスート体21の層に選択的にフッ素を添加する方法としては、中心層13のみが透明ガラス化する温度、すなわち図6のd点の温度で第二のスート体21を熱処理した後、この第二のスート体21を周辺層15が透明ガラス化する温度、すなわち図6のe点の温度に上げるとともに中心層13に対する相対屈折率が0.1%程度低下するようにフッ素含有ガス雰囲気に曝し、周辺層15を透明ガラス化するとともにフッ素を添加する。このようにすると、周辺層15には約10重量%（石英ガラスの屈折率を約0.7%上昇させるだけのドーパント量に相当する）のゲルマニウムと0.1%屈折率を低下させるだけの量のフッ素が一連の工程で共に添加されることとなる。

【0021】そして、最外層17に対しては、この最外層17が透明ガラス化する温度、すなわち図6のf点以上の温度に上げるとともに周辺層15に対する相対屈折率が低下するように上記周辺層15にフッ素を添加するときより高濃度のフッ素含有ガス雰囲気に曝し、最外層17を透明ガラス化するとともにフッ素を添加する。ここでのフッ素含有ガスの添加量としては石英ガラスの屈折率が約0.6%低下するようなフッ素含有ガスの濃度を選択する。このようにすると、図7に示すような半径方向の屈折率分布を有するプリフォームが得られる。

【0022】以下、具体例を示す。

（実施例）まず、図2に示すような第一および第二の酸水素バーナ7、9を用いるVAD法をにより外径約60mm、長さ約400mmの円柱状の図1に示すようなスート体1を作製した。このスート体1は、 $SiO_2$ ガラス微粒子にゲルマニウムが約15重量%添加された中心

部3と、ゲルマニウムが添加されていないSiO<sub>2</sub>ガラス微粒子からなる周辺部5とからなる二重構造のものであった。また、スート体1の密度は、約0.25g/cm<sup>3</sup>であった。上記第一および第二の酸水素バーナ7、9に供給したガスの種類および供給量を下記表1に示す。

【0023】について、作製したスート体1を加熱炉内に入れ、塩素ガス含有ヘリウムガス雰囲気中で750℃、約4時間加熱を行い、スート体1中に残留している水分の除去を行った後、上記加熱炉の温度を約1350℃に上

げさらにスート体1を約2時間熱処理し、中心部3のみ透明ガラス化された状態とするとともに周辺部5は透明ガラス化がされない状態にする選択的透明ガラス化を行った。ここで選択的透明ガラス化が行われたことは、スート体1全体の形状がわずかに縮径したことにより確認した。

【0024】について、選択的透明ガラス化が行われたスート体1を上記加熱炉内に保持したまま、該加熱炉内にSiF<sub>4</sub>をヘリウムガスとともに供給し、加熱炉内の雰囲気

を1100℃のSiF<sub>4</sub>に置換して周辺部5にSiF<sub>4</sub>を拡散させた。この後、上記加熱炉の温度を1600℃で2時間程度保持してスート体1全体を透明ガラス化し、透明ガラス棒を得た。

【0025】について、得られた透明ガラス棒を加熱延伸して細く引き延ばした。その外径は約10mmであつ \*

た。そして、延伸された透明ガラス棒の外周表面にVAD法で用いたものと同様の酸水素バーナを用いてドーパントを含まないSiO<sub>2</sub>ガラス微粒子を堆積させた。このものの外径は約150mmであった。さらに、SiO<sub>2</sub>ガラス微粒子が堆積した透明ガラス棒をSiF<sub>4</sub>雰囲気下で透明ガラス化してフッ素が添加された透明ガラス層を形成し、プリフォームを得た。このプリフォームは外径約60mm、長さ約400mmであった。最後に、得られたプリフォームを紡糸炉で線引きして外径125μmの光ファイバを得た。

【0026】図8に得られた光ファイバの伝送損失の波長特性を調べた結果を示す。図8から明らかなように実施例の光ファイバの製造方法で得られた光ファイバは、通常問題となる1.39μm波長帯のOH基(残留水分による吸収波長)による吸収損失はほとんど見られず、1.55μmでは0.22dB/kmと非常に低い伝送損失を示していた。また、得られた光ファイバは図4に示すようにコアとクラッド間の比屈折率差Δ<sub>1</sub>は約1.5%もあったがその割には非常に低い損失であった。また、コアと純粋石英ガラスの屈折率レベル間の比屈折率差Δ<sub>2</sub>は約1.0%、純粋石英ガラスの屈折率レベルとクラッド間の比屈折率差Δ<sub>3</sub>は約0.5%であった。

【0027】

【表1】

	第一の酸水素バーナ	第二の酸水素バーナ
H <sub>2</sub> 流量 (SLM)	3	10
O <sub>2</sub> 流量 (SLM)	3	10
SiCl <sub>4</sub> (SLM)	0.3	1.0
GeCl <sub>4</sub> (SLM)	0.06	0
その他の反応に寄与しないAr等 (SLM)	4	10

【0028】上記表1中のSLMは標準リットル/分を表す。

【0029】また、本発明は図4、図7に示すような半径方向の屈折率分布を有するプリフォームを得る場合以外に、図9(a)、(b)、(c)に示すような半径方向の屈折率分布を有するプリフォームを得る場合にも適

応可能である。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように本発明の光ファイバの製造方法は、従来別々の工程で添加していた異なるドーパント種を一連の透明ガラス化工程で添加することができ、特に、現在、光ファイバの製造で重要なゲルマニウムとフッ素の二種のドーパントを選択的に添加することができる。また、RIT法のように別々に作製したコア部とクラッド部を一体化する工程もないので、コア部とクラッド部との境界層が汚染されることもなく、1.0※50

※～1.7μmの波長領域における伝送損失の低い光ファイバを容易にかつ安定して得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例の光ファイバの製造方法で得られるスート体を示した断面図である。

【図2】 図1に示したスート体の製造方法を説明するための図である。

【図3】 スート体を加熱したときの相対温度と相対密度(相対嵩密度)との関係を示した図である。

【図4】 実施例の光ファイバの製造方法で得られるプリフォームの半径方向の屈折率分布の例を示した図である。

【図5】 応用例で作製する第二のスート体を示した断面図である。

【図6】 応用例の第二のスート体の各層を加熱したときの相対温度と相対密度(相対嵩密度)との関係を示し

た図である。

【図7】 応用例で得られるプリフォームの半径方向の屈折率分布の例を示した図である。

【図8】 実施例で得られた光ファイバの伝送損失の波長特性を示したグラフである。

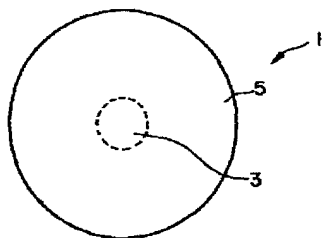
【図9】 (a)～(c)は本発明で得られるプリフォ

ームの半径方向の屈折率分布のその他の例を示した図である。

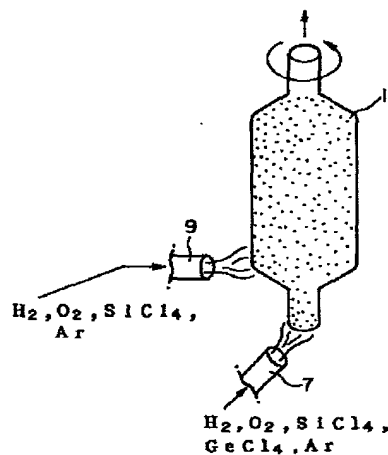
【符号の説明】

1…スート体、3…中心部、5…周辺部、13…中心層、15…周辺層、17…最外層、21…第二のスート体。

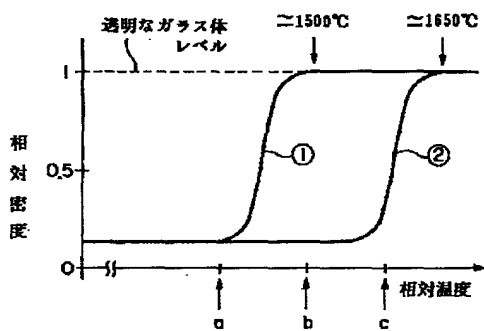
【図1】



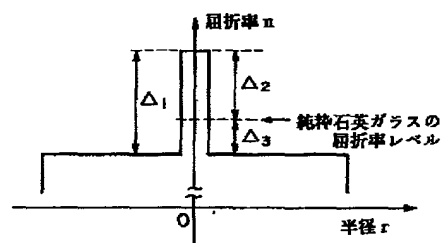
【図2】



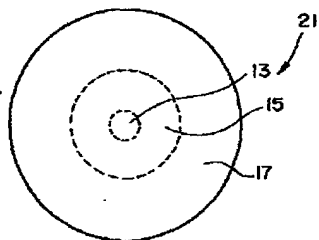
【図3】



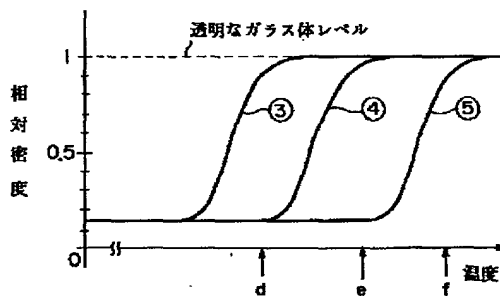
【図4】



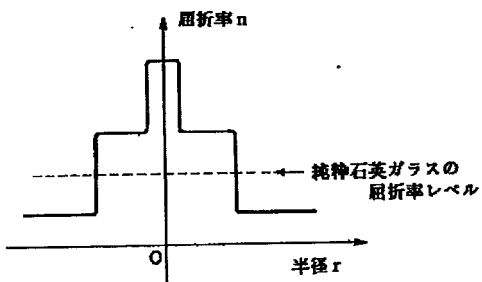
【図5】



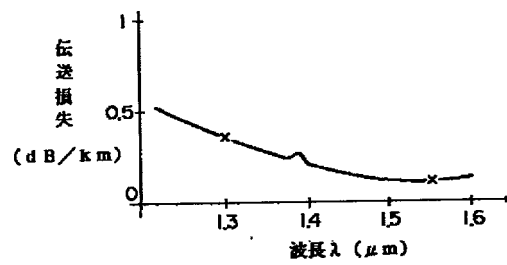
【図6】



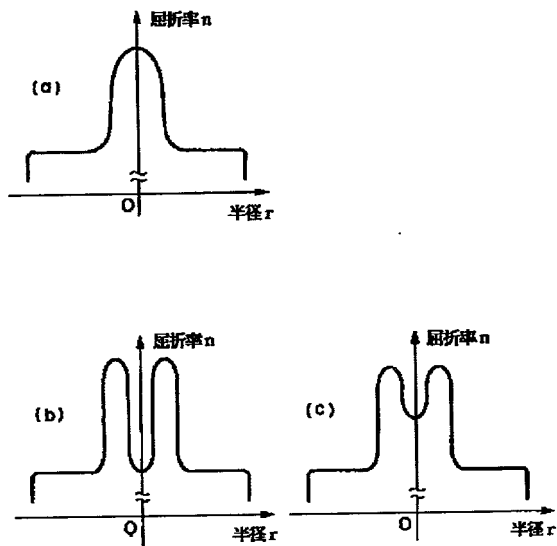
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 愛川 和彦  
 千葉県佐倉市六崎1440番地 株式会社フジ  
 クラ佐倉工場内